

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-103185

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月7日

C 23 C 22/24

7511-4K

C 09 D 3/58

6516-4J

C 23 C 22/33

7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐食性および潤滑性に優れた2層クロメート処理鋼板

⑯ 特 願 昭58-212074

⑰ 出 願 昭58(1983)11月11日

⑱ 発 明 者 新 藤 芳 雄 君津市君津1 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
 ⑲ 発 明 者 壁 屋 元 生 君津市君津1 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
 ⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 秋 沢 政 光 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性および潤滑性に優れた2層クロメート処理鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛又は亜鉛合金めつき鋼板の表面にクロメート皮膜を形成させるにあたり、第1層に Cr^{3+}/Cr^{6+} の比が3/10～30/10で且つクロム付着量が片面で30～150 mg/m^2 であるクロメート皮膜を有し、更にその上層に第2層として、1～6 wt%の複合リン酸アルミニウム、及びSr, Ca, Zn, Pb でその酸基を固定したクロム化合物の1種又は2種を3～20 wt%を含み、更には、水可溶分が0.3～1.5%、粒径5～20 μm からなる粉末状の防錆顔料とそのバインダーとしてポリオレフィンワックス1～1.5 wt%、二硫化モリブデン0.3～1.0 wt%及び、シリコン樹脂0.01～1.5 wt%の潤滑剤を含有し、更にアミンをポリマー末端にもつエポキシ樹脂にウレタン

変性してなる熱硬化性樹脂40～70 wt%を含有してなる混合物を複合クロメート皮膜として1～10 g/m^2 の範囲で形成させて成ることを特徴とした耐食性及び潤滑性に優れた2層クロメート処理鋼板。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は亜鉛又は亜鉛合金めつき鋼板(以下、単に亜鉛めつき鋼板という。)の表面にクロメート処理を施した化成処理鋼板に関するものである。

本発明の2層クロメート処理鋼板は、特に高い潤滑性が要求される分野の他に、耐食性、塗膜下地としても優れた性能が要求される分野で例えば、家電用、建材用の下地処理鋼板として利用できる。〔従来技術〕

亜鉛めつき鋼板の防錆を目的とした化成処理鋼板としては、防錆性とコストの両面から、クロメート処理鋼板が多用される。しかしながらその目的の多くは、鋼板の製造時から需要家が使用するまでの一時防錆効果でしかなく、その耐食性は例

例えば塩水噴霧試験(JIS Z-2371)で高々24~48時間程度で発錆に至るなどの低レベルである。そのため、厳しい腐食環境の下では加工製品に対し5μm以上の塗膜を別に施すなど腐食の防止策を必要としている。しかし、このような方法は経済性に乏しく近年では、塗装せずに単に化成処理を施しただけで、優れたプレス加工性と加工後の高耐食性が要求されるクロメート処理鋼板の開発が望まれるようになった。

亜鉛めつき鋼板に対する一般的な化成処理方法としては大別してクロメート処理とリン酸塩処理の2つがあるが、高度の加工及び厳しい腐食環境の下での用途に対しては、耐食性に促れ、且つ、コスト的にも有利なクロメート処理が有効と考えられる。

従来のクロメート処理は、その処理方法の違いから、電解型、反応型、及び塗布型の3つに大別され、生成したクロメート皮膜は以下に述べる如く、それぞれに特徴がある。すなわち、電解クロメート処理法はクロム酸又はその塩からなる水溶

液を基本溶とし、必要に応じて硫酸などアニオンを適量添加した浴で陰極電解処理を施すことによつて亜鉛めつき鋼板の表面にゲル状の Cr^{3+} よりなるクロメート皮膜を生成させる方法で、これによつて得られるクロメート皮膜は水可溶分の Cr^{3+} が少なく、 Cr^{3+}/Cr^{6+} の比が小さいため、水に難溶性で、且つ、比較的多孔質の皮膜であるため、塗料との相性に促れ、塗膜下地として優れたアンカー効果を示すなどの点に特長がある。しかしながら Cr^{3+}/Cr^{6+} の比が小さいため Cr^{3+} の自己修復作用は殆んど期待できないので無加工板(平板)の状態でも高い耐食性は得られず、加えてプレス加工などが施されると更に耐食性の低下を招くなどの欠点がある。

反応型クロメート処理法は、電解型クロメート処理浴と同様に、クロム酸を基本とした浴に対し、硫酸、硝酸などの酸種と必要に応じて用いる弗酸、リン酸などを適量添加してなる処理浴に亜鉛めつき鋼板を浸漬し、遊離酸による局部金属亜鉛の溶解と Cr^{6+} イオンとの化学反応によつて、亜鉛めつ

き腐蝕界面に生成するクロメート皮膜は比較的短時間で厚膜が得られる点で特徴はあるが、電解型と同様 Cr^{3+} の少ない Cr^{6+} 主体の皮膜しか得られない。従つて、クロメート皮膜量の多い割にはその耐食性は小さい。

次に塗布型クロメート処理法については無水クロム酸を用いた水溶液を基本溶に、これにシリカゾル等の無機系高分子を添加した処理液の所定量を亜鉛めつき鋼板の表面に塗布し乾燥してなるもので、この処理法によつて得られるクロメート皮膜には、自己修復作用を示す Cr^{3+} が比較的多く含まれるため、上述したタイプの異なるクロメート皮膜の中でも最も優れた耐食性を有しており、クロム付着量に応じて、高い耐食性を期待することができる。しかしながら、 Cr^{3+} は水に可溶のため、流失し易く、有効付着量には、コスト面を含め、自ずと限界がある。

以上述べたような、従来の無機系クロメート処理を施された亜鉛めつき鋼板は、最近特に市場の多様化に伴つて、複雑な加工を施されることが

一般化しつつある中で、加工部の高耐食性が特に要求されるが、前述したように、各クロメート皮膜の特性から見て、この要求を満足するには至っていない。

例えば、一般の消費家においてクロメート処理鋼板は、次の工程で使用されることが多い。すなわち、プランキング→プレス成型加工→溶接、組立て→脱脂→塗装などの処理工程である。この工程におけるクロメート処理鋼板の品質上の問題点は、下記の通りである。

- ① プレス加工における型カジリ部のクロメート皮膜の脱落。
- ② 脱脂後工程仕掛り期間中での加工部からの発錆。
- ③ 脱脂後、製品取り扱い時に付着する指紋部からの発錆。
- ④ 脱脂時のクロメート皮膜の溶出。

そこで、これらの問題点を解決する技術として、最近、樹脂を活用した例が多い。すなわち、その皮膜構成は従来クロメート皮膜の上に、樹脂皮膜

を生成させた2層皮膜から成るクロメート処理銅板である。このような事例としては、例えばクリア樹脂を塗布してなる特公昭52-35620号、水性エマルジョン樹脂にシリカゾル、シランカップリング剤を添加した複合樹脂を塗布してなる特公昭57-108292号、或いは、また、水性系のエマルジョン樹脂にクロム塩および金属粉末を添加してなる複合プレポリマー樹脂を塗布し紫外線、電子線を照射して成膜させる特公昭58-5262などがある。

これらの技術は、クロメート処理銅板の耐指紋付着性と、その部分からの発錆性を改善した点および塗装下地として優れた性能を示す点に特長があり、この点においては、従来クロメート処理銅板に残された品質上の問題点の一部は解消されたと言える。

しかしながら、上述したごとく、市場の多様化に応じて一般の包装材処理工程では高度のプレス成形加工が要求されるがこの場合、下地銅板の加工伸びに対して、上層の樹脂皮膜の伸びが十分に

追従できないことが多く、樹脂皮膜が加工の途中で破断したり、時には基材との密着性を失つて剝離し、商品価値を大きく損うなどの欠点を有する。また、プレス加工時、生じる摩擦熱によつて、重合度が低くT_gの低いこれらの水性エマルジョン樹脂皮膜は、一般に熱可塑性の特性を有しているため軟化膨潤し易く、プレス油の選択を特に必要としたり、加工度に応じて基材より脱落した樹脂皮膜がダイスやポンチなどのプレス器具に堆積し、作業性や作業環境を悪化させるなどの弊害を招く短所もある。更にはプレス加工の際に樹脂皮膜が白化、剝離した部分の耐食性は、従来クロメート処理銅板と同等のレベルにまで低下する場合があり、潤滑性不足に起因する加工部の耐食性劣化の点で必ずしも満足されるものではない。

(発明の目的)

本発明の目的は以上のような、従来のクロメート処理銅板や、水性系エマルジョン樹脂皮膜を併用した2層皮膜からなるクロメート処理銅板がもつ種々の欠点を解消し、更には、塗装省略といつ

た高度の品質要求に対しても十分答え得るものとして、高い潤滑性を付与させることにより、加工後でも高耐食性を維持し、且つ、塗装下地としても優れた性能を示すクロメート処理銅板を提供する点にある。

(発明の構成)

本発明は、亜鉛又は亜鉛めつき銅板の表面にクロメート皮膜を形成させるにあたり、第1層皮膜として $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ の比が3/10～30/10で、且つクロム付着量が30～150 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (片面)のクロメート皮膜を有し、更に、その上層に第2層複合クロメート皮膜として水可溶分が0.3～1.5%で、且つ粒径が5～20 μm からなり、その酸塩を固定したSr, Co, Zn, Pbの粉末状クロム化合物の1種又は、2種を3～25wt%および複合リン酸アルミニウム1～6wt%とから構成される防錆顔料と、そのバインダーとして、アミンをポリマー末端にもつエポキシ樹脂にウレタン変性してなる熱硬化性樹脂を40～70wt%用いて、これに潤滑剤として、ポリオレフィンワックス1

～15wt%、二硫化モリブデン0.3～1.0wt%、シリコン樹脂0.01～1.5wt%含有させてなる複合クロメート皮膜を1～10 μm の範囲で形成させることを特徴とする2層クロメート処理銅板であり、その骨子は、次の諸点にある。

まず第1点は、第1層のクロメート皮膜においては、水に対する膨潤溶出性を抑制して高耐食性を付与させ、更には、下地めつき面と上層第2層の複合クロメート皮膜との密着性を向上させるにあたり、該クロメート皮膜中の $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ に適正な比を設けた点にある。

次に第2点としては、その上層の第2層複合クロメート皮膜において、防錆顔料の水に対する耐水膨潤性を向上させ、更には、塗装下地として優れた密着性を付与させるにあたり、ウレタン変性した熱硬化性樹脂を該防錆顔料のバインダーとして用いた点にある。

また、第3点としては本発明の構成にあつて最も重要な点であり、該複合クロメート皮膜のプレス加工における十分な伸び性を付与し、加工に

よる皮膜の損傷を防いで、加工後の製品外観及び高耐食性が維持できるようにするため、潤滑剤を用いた点にある。

第1層のクロメート皮膜において、 Or^{+}/Or^{+} の比が3/10未満では Or^{+} のセルフヒーリング作用(自己修復作用)に乏しく、プレス加工後の耐食性を著しく阻害するので余り好ましくない。また、その比が30/10を超えては耐食性に対し有利ではあるが、 Or^{+} の増大によつて該クロメート皮膜の耐水膨潤性の低下を招き、上層の第2層複合クロメート皮膜との密着性ひいては上塗々塗の際の塗料密着性を損なう点で不利である。

以上の点から、第1層クロメート皮膜の Or^{+}/Or^{+} の比は3/10~30/10がよく、好ましくは5/10~25/10がよい。また第1層クロメート皮膜におけるクロム付着量(片面)が30 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満ではプレス加工後の耐食性において高い性能を期待することは難しい。また、150 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 超では水可溶性の Or^{+} の実質的を増大により高耐食性を示す点で支障はないが、上層の第2層複合

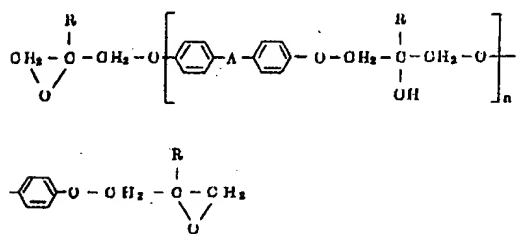
クロメート皮膜との密着性成いは、塗膜下地としての促れた上塗々塗性を維持することは、難しくなる。従つて好ましいクロム付着量の範囲としては片面40~120 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ がよい。

尚、第1層クロメート皮膜の Or^{+}/Or^{+} の適正比を得るに当つては、上述した従来型クロメート処理法の1種又は2種の組み合わせの何れであつてもよいが、耐食性およびラインへの汎用性と、経済性の点から塗布型クロメート処理が好ましい。

次に第2層の複合クロメート皮膜において、該防錆顔料のバインダーとして用いる樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a_1)に対し脂肪族2塩基酸(a_2)と第1級ヒドロキシアルキル基をもつ第2級アミン(a_3)を反応させて得られる末端に第1級ヒドロキシ基をもつプレポリマー(A)およびポリイソシアネート化合物(b_1)とイソシアネート保護剤(b_2)とを反応させてなる部分保護イソシアネート化合物(B)とをAに含まれる第1級ヒドロキシ基の数/(B)に含まれる遊離のイソシアネート基の数の比が10/1~1/1と

なるように反応させてなる熱硬化性のウレタン変性エポキシ樹脂である。

この樹脂は、まず構造式として、



(式中、-Rは-H又は-OH、-Aは C_6H_4 、 n は0又は1~1.4の整数である)で示される一岐のエポキシ樹脂に加工時の皮膜の伸び性を付与させるにあたり、ジカルボン酸で上記樹脂を鎖延長すると共に、その末端に第1級ヒドロキシ基をもつ第2級アミンを付加せしめて得られる。この得られた樹脂にポリイソシアネート化合物の部分保護を付加させ、該防錆顔料のバインダー効果を發揮せしめる。

本発明におけるエポキシ樹脂成分(a_1)としては、上記構造式で示されるエポキシ樹脂が使用されてよく、例えば、東都化成社製のエポトート YD-011、同 YD-014、同 YD-017、同 YD-128 および大日本インキ化学工業社製エピクロン4050などの市販品が挙げられる。

また脂肪族2塩基酸(a_2)としては例えばポリメチレンジカルボン酸(アジピン酸、アゼライン酸など)、芳香族ジカルボン酸(無水フタル酸、フタル酸など)などが挙げられ、これらの1種又は2種以上が使用に供されるが、特に該防錆顔料のバインダー効果をあげるものとして、ポリメチレンジカルボン酸が促れ、更にプレス加工時の皮膜の伸び性向上に対しては、アゼライン酸が好ましい。

更に第2級アミン(a_3)としては、 a_1 と a_2 の反応すなわち、グリシジル基とカルボキシ基の付加反応を低温で迅速に進行させる触媒としての役割をもち、しかも、そのアミン基がグリシジル基に付加して、樹脂に第1級ヒドロキシ基を導入

して、皮膜形成時の架橋反応を容易にし、該複合クロメート皮膜からの O^{2+} の耐水膨潤性を抑制する点で重要である。

また、骨格中に導入された窒素は触媒作用として有効に作用するので硬化反応が促進される。かかる第2級アミンとしては例えば、ジアルカノールアミン(ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジブタノールアミンなど)、アルキルアルカノールアミン(エチルエタノールアミンなど)があり、これらの1種又は2種以上を使用できるが、特にジアルカノールアミンが好ましく、中でもジエタノールアミンが最適である。

本発明におけるプレポリマー(A)は、上記エポキシ樹脂(a_1)と、ジカルボン酸(a_2)および第2級アミン(a_3)とを反応させることにより得られるが、この場合該防錆顔料のバインダー効果から、(a_1)のグリシジル基の φ 当量(a_2)のカルボキシル基の φ 当量) / ((a_1) + (a_2) + (a_3))の合計重量(%)の値が 7×10^{-4} φ 当量/ φ 以下、好ましくは $4 \times 10^{-4} \sim 0.3 \times 10^{-4}$ φ 当量/ φ で

且つ(a_2)のカルボキシル基の φ 当量 + (a_3)のアミノ基の φ 当量) / ((a_1)のグリシジル基の φ 当量)の比が $4/5 \sim 6/5$ 好ましくは $9/10 \sim 23/20$ となるような範囲で設定する必要がある。上記の値が 7×10^{-4} φ 当量/ φ を超えると、該防錆顔料のバインダー効果が低下し、十分な加工性が得られない。また上記の比が $4/5$ 未満では、十分な熱硬化性を得ることが難しく、 $6/5$ を超えては未反応のジカルボン酸或いは第2級アミンが残存して該複合クロメート皮膜の耐水性や耐薬品性を阻害する。

更に、本発明の部分保護イソシアネート化合物(B)はポリイソシアネート化合物(b_1)とイソシアネート保護剤(b_2)とを(b_1)のイソシアネート基の数/(b_2)の活性水素基の数の比が $7/1 \sim 7/6$ となるよう反応させて得られるが、この系には通常、イソシアネート基の全部が保護された全ブロック体、一部が保護された残りのイソシアネート基は保護されていない部分ブロック体および全部のイソシアネート基が保護されないままの

未ブロック体が混在する。かかる部分保護イソシアネート化合物(B)にあつて、全ブロック体は熱硬化性樹脂を皮膜化する際の架橋剤として機能する。また部分ブロック体のうち、1個の活性イソシアネート基と1個以上のブロックイソシアネート基を有するものは、上記エポキシプレポリマー(A)に付加し、皮膜化時の架橋性官能基としての役目を有し、更に2個以上の活性イソシアネート基と1個以上のブロックイソシアネート基を有するものは(A)を鎖延長して分子量を大きくし且つ架橋性官能基を付加する役割を有する。一方、未ブロック体は(A)を鎖延長して分子量を大きくし、主鎖中にウレタン結合を導入する役目を有する。

プレポリマー(A)に含まれる第1級ヒドロキシル基の数/部分保護イソシアネート化合物(B)に含まれる遊離(活性)イソシアネート基の数の比が $1/1$ 未満においては該防錆顔料のバインダー効果が有効に発揮できない点で不利であり、 $10/1$ 超では樹脂の架橋密度が過剰になり、該複合クロメート皮膜としての加工伸び性に欠け、プレス加

工時に型カジリや白化現象を招くため、好ましくは $7/1 \sim 3/1$ がよい。

以上のようにして成る熱硬化性のウレタン変性エポキシ樹脂を該防錆顔料のバインダーとして用いる場合、 $40 \text{ wt}\%$ 未満ではバインダー効果が不十分のため、該複合クロメート皮膜の耐水膨潤性が低下し、必要以上に防錆原料の溶出が生じ、耐食性の大幅な低下を招いたり、更には、プレス加工の際加工部に白化や剝離現象を伴うなど弊害が大きい。一方、 $70 \text{ wt}\%$ を超えると、該複合クロメート皮膜の耐スクラッチ性の低下をきたし、取り扱い時に外觀スリ傷を発生商品価値を損なうことになるため好ましくは $45 \sim 65 \text{ wt}\%$ がよい。

次に、上記した防錆顔料のうちクロム化合物が $3 \text{ wt}\%$ 未満では、プレス加工部の耐食性を高いレベルに維持することは難しい。また $20 \text{ wt}\%$ を超えると該複合クロメート皮膜の潤滑性が低下し、プレス加工部の型カジリや白化又は剝離を招き、商品価値を大きく損う点から好ましくは $7 \sim 17 \text{ wt}\%$ がよい。一方、複合リン酸アルミニウムは、

該複合クロメート皮膜の耐クリープ性向上に対し有効であるが、1 wt%未満においては、その効果が半減し、また、6 wt%超では複合クロメート皮膜の加工の伸びが不足し、プレス加工時の型カブリの発生を招き易くなる点から好ましくは2~4 wt%がよい。

以上のような防錆顔料の総量は4~25 wt%で好ましくは9~21 wt%がよい。更に上記防錆顔料の水可溶分は1.5%を超えると複合クロメート皮膜の耐水膨潤性が低下し、皮膜にブリストアが多発し、総体的な耐食性の低下を招き、また、0.3 wt%未満では耐水性及び OH^+ によるセルフヒーリング作用が不足し、高い耐食性が得にくいことから、好ましくは、0.5~1%の範囲が適切である。また高い防錆性とプレス加工性を付与するに当つては該防錆顔料の粒径を考慮する必要があるが20 μm を超えると、該複合クロメート皮膜の外観平滑性が低下するため、プレス品の加工部と非加工部との外観光沢に差を生じ易くなり、また粒径3 μm 未満では、該複合クロメート皮膜の

素地に対する密着性が低下し、プレス加工の際、加工部に白化、剝離を生じ易くなるため好ましくは5~15 μm がよい。

次に、潤滑剤のうち、ポリオレフィンワックスは分子量が1500~3000程度の低分子のポリエチレン、ポリプロピレン等が用いられてよく、また、粒径が10 μm 以下で純度99.8%以上の二硫化モリブデン、更にはポリアルキル基を有するポリオキシアルキルシラン等に代表されるアルキルシラン等の特殊なシリコン樹脂が用いられる。この場合、塗膜の潤滑性を付与するだけならばグラファイト、シリコンオイル等が用いられるが、グラファイトは黒く任意の色相が得難く、一方シリコンオイルは滑性がありすぎ、上述々料との相溶性(ハジキ、密着性)の低下を招き易いので適切でない。かくして本発明に用いる潤滑剤は、次の範囲で用いられる。

低分子ポリエチレンワックスは1 wt%未満では、潤滑効果は小さく1.5 wt%を超えると、該複合クロメート皮膜の表面光沢、耐ブロッキング性及び

上述々染性の低下を招くため、好ましい範囲は4~8 wt%である。二硫化モリブデンは0.3 wt%未満では潤滑効果が殆んどなく、1.0 wt%を超えると耐食性が低下するため、好ましい範囲は0.5~7 wt%である。また、シリコン樹脂が0.01 wt%未満では潤滑効果が小さく、1.5 wt%を超えると上述々染性が大きく低下するため、好ましくは0.03~1.0 wt%である。以上から潤滑剤の総量としては、5~15 wt%で好ましくは4~10 wt%である。

この外に、必要に応じて、酸化チタン、ベンガラ、シアニンプル、カーボンブラック等の着色顔料、更には、クレー、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の体質顔料が併用できる。

また、このようにして構成してなる該複合クロメート皮膜は、フローコート又はロールコート等によつて塗付備付して得られるが、その付着量が1 g/m^2 未満では、処理外観が適格なものと、及び高い潤滑性と加工部に対する高耐食性が維持できない。また、10 g/m^2 を超えると、スポット腐

蝕性の低下を招くため、好ましくは2~5 g/m^2 がよい。

以上のようにして得られる本発明法の2層クロメート処理鋼板は、併に高潤滑性とプレス加工部の高耐食性、更には塗装下地として優れた性能が要求される用途に適用される付加価値の高いクロメート処理鋼板である。

本発明法に用いる亜鉛めつき鋼板としては、電気亜鉛めつき鋼板、電気亜鉛系合金めつき鋼板、溶融亜鉛めつき鋼板、及び溶融亜鉛系合金めつき鋼板のいづれであつてもよい。また、第2層の複合クロメート皮膜の焼付温度としては最終板温で200~240℃の範囲を維持すればよく、焼付方法としては、熱風、赤外線等を用いればよい。

(発明の実施例)

以下、本発明の実施例について述べる。

本発明の実施例を表1のA1~A60に示し、その比較例を表1のA61~A93に示す。また従来法によるものを表1のA94~A96に示す。

表 1

例区分	No.	第1層クロメート皮膜			第2層複合クロメート皮膜												性能					
		下地め つきの 種類	クロ ム タイプ	O _r ⁺ O _r ⁺ 比	クロム 付着量 mg/cm ²	バインダー樹脂と溶剤				防 錆 顔 料						付 着 量 (g/cm ²)	フ レ 加 ス 工 性	耐 食 性	上 塗 性	ス ポ ッ ト 性		
						樹 脂 wt%	潤滑剤 (wt%)			複合リン 酸アルミ ニウム wt%	クロム化合物 (wt%)				顔料の 粒径 (μm)						顔料 総量 wt%	
							F	G	J		純量	S	O	Z								P
本発明 実施例	1	A	T	3/10	50	R50	8	3	0.5	11.5	3	15	-	-	-	14	18	5	◎	◎	◎	◎
	2				10/10								-	-	-				◎	◎	◎	◎
	3				20/10								-	-	-				◎	◎	◎	◎
	4				30/10								-	-	-				◎	◎	◎	◎
	5				20/10	30							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	6					70							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	7					100							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	8					120							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	9					150							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	10			H+T		120							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	11			D+T		110							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	12			T		50							-	-	-				◎	◎	◎	◎
	13											1	-	-	-		16		◎	◎	◎	◎
	14											2	-	-	-		17		◎	◎	◎	◎
	15											4	-	-	-		19		◎	◎	◎	◎
	16											6	-	-	-		21		◎	◎	◎	◎
	17											1	3	-	-		4		◎	◎	◎	◎
	18												5	-	-		6		◎	○-◎	◎	◎
	19												10	-	-		11		◎	◎	◎	◎
	20												20	-	-		25		◎	◎	◎	◎

例区分	No.	下地め つきの 種類	第1層クロメート皮膜		第2層複合クロメート皮膜															性能			
			クロメ ート タイプ	O _r ⁺ O _r ⁺ 比	クロム 付着量 mg/cm ²	バインダー樹脂と溶剤				防錆顔料						顔料の 総量 wt%	付着量 (g/d)	加工 性	耐食 性	上塗 性	ス ポ ッ ト 性		
						樹脂 wt%	潤滑剤 (wt%)			複合リン 酸アルミ ニウム wt%	クロム化合物 (wt%)				顔料の 粒径 (μm)								
							Y	O	J		総量	S	O	Z								P	
本発明 実施例	21	A	T	20/10	50	R50	8	3	0.5	11.5	3	-	15	-	-	14	18	5	◎	◎	◎	◎	
	22											-	-	15	-				◎	◎	◎	◎	
	23											-	-	-	15				◎	◎	◎	◎	
	24												5	5	-				◎	◎	◎	◎	
	25												-	5	-				◎	◎	◎	◎	
	26												-	-	5				◎	◎	◎	◎	
	27											15	-	-	-	5	18		◎	◎	◎	◎	
	28												-	-	-	7			◎	◎	◎	◎	
	29															10			◎	◎	◎	◎	
	30															20			◎	◎	◎	◎	
	31															14		1	○	○	◎	◎	
	32																	3	◎	◎	◎	◎	
	33																	10	◎	◎	◎	◎	
	34						1			4.5			-	-	-			5	◎	◎	◎	◎	
	35						4			7.5			-	-	-				◎	◎	◎	◎	
	36						12			15.5			-	-	-				◎	◎	◎	◎	
	37						15			18.5			-	-	-				◎	◎	◎	◎	
	38						8	0.3		8.8			-	-	-				◎	◎	◎	◎	
	39							1		9.5			-	-	-				◎	◎	◎	◎	
	40							5		13.5			-	-	-				◎	◎	◎	◎	

例区分	No	第2層複合クロメート皮膜															性能					
		第1層クロメート皮膜					バインダー樹脂と溶剤					防錆顔料					付着量 (g/㎡)	加工性	耐食性	上塗性	ス ボ 溶 性	
		下地め つきの 種類	クロ ム タイプ	Cr+ Cr+ 比	クロム 付着量 mg/㎡	樹脂 樹 脂 w1%	調剤 (w1%)				複合リン 酸アルミ ニウム w1%	クロム化合物 (w1%)				顔料の 粒径 (μm)						顔料 総量 w1%
							F	G	J	総量		S	O	Z	P							
本発明 実施例	41	A	T	20/10	50	8.50	8	7	0.5	155	3	15	-	-	-	14	18	5	◎	◎	◎	◎
	42	"	"	"	"	"	"	10	"	185	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	43	"	"	"	"	"	"	3	0.01	1101	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	44	"	"	"	"	"	"	"	0.05	1105	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	45	"	"	"	"	"	"	"	0.1	1110	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	46	"	"	"	"	"	"	"	0.3	1130	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	47	"	"	"	"	"	"	"	0.7	1170	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	48	"	"	"	"	"	"	"	1.5	1250	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	49	"	"	"	"	40	8	"	0.5	115	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	50	"	"	"	"	45	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	51	"	"	"	"	55	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	52	"	"	"	"	60	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	53	"	"	"	"	70	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	54	B	"	"	"	50	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	55	"	D+T	"	70	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	56	C	"	"	75	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	57	"	T	"	65	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	58	D	"	"	50	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	59	"	H+T	"	150	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	60	E	T	"	50	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎

例区分	No	第1層クロメート皮膜				第2層複合クロメート皮膜												性能				
		下地め つきの 種類	クロメ ート タイプ	Or ⁺⁺ Or ⁺⁺ 比	クロム 付着量 mg/cm ²	バインダー樹脂と溶剤					防錆顔料					顔料の 粒径 (μm)	顔料 総量 wt%	付着量 (g/cm^2)	加工 性	耐食 性	上塗 性	ス ボ 溶 性
						樹脂 wt%	溶剤 (wt%)				複合リン 酸アルミ ニウム wt%	クロム化合物 (wt%)										
							F	G	J	総量		S	O	Z	P							
比較例	1	A	T	1/10	50	8.50	8	3	0.5	11.5	3	15	-	-	-	14	18	5	◎	○	◎	◎
	2	"	"	2/10	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	3	"	"	40/10	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	○	◎	△	○
	4	"	"	50/10	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	◎	○	○
	5	"	"	20/10	20	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	○	◎
	6	"	"	"	160	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	◎	△	△
	7	"	"	"	180	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	◎	△	△
	8	"	"	"	50	30	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	△	△	△
	9	"	"	"	"	35	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	△	△	△
	10	"	"	"	"	75	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	△	△	△
	11	"	"	"	"	80	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	"	△	△	△	△
	12	"	"	"	"	50	0.5	"	"	40	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	○	◎	◎
	13	"	"	"	"	"	0.7	"	"	42	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	14	"	"	"	"	"	1.7	"	"	20.5	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	△	◎
	15	"	"	"	"	20	"	"	"	23.5	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	16	"	"	"	"	8	0.2	"	"	8.7	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	17	"	"	"	"	"	1.2	"	"	20.5	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	18	"	"	"	"	"	1.5	"	"	23.5	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	19	"	"	"	"	"	3	0.05	0.05	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎
	20	"	"	"	"	"	1.7	"	1.27	"	"	"	-	-	-	"	"	"	◎	◎	◎	◎

例区分	底	※1 下地め つきの 種類	第1層クロメート皮膜					第2層複合クロメート皮膜										性能 ※6				
			クロメ ート タイプ	Cr ³⁺ / Cr ⁶⁺ 比	クロム 付着量 mg/d	バインダー樹脂と溶剤※3				防錆顔料 ※4								※5 付着量 (g/d)	プレス工 性	耐食 性	上塗 塗装 性	スボ 腐蝕 性
						樹脂 wt%	溶剤 (wt%)			複合リン 酸アルミ ニウム wt%	クロム化合物 (wt%)				顔料の 粒径 (μ m)	顔料 総量 wt%						
							F	O	J		総量	8	O	Z			P					
比較例	21	A	T	20/10	50	B50	8	3	2.0	13.0	3	15	-	-	-	14	18	5	◎	◎	△~○	◎
	22	"	"	"	"	"	"	"	0.5	11.5	0.5	"	-	-	-	"	15.5	"	◎	◎	◎	◎
	23	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.7	"	-	-	-	"	15.7	"	◎	○~◎	◎	◎
	24	"	"	"	"	"	"	"	"	"	8	"	-	-	-	"	23.0	"	○	○~◎	◎	◎
	25	"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	"	-	-	-	"	25.0	"	△~○	○	◎	◎
	26	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3	2	-	-	-	"	5.0	"	◎	△	◎	◎
	27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3	-	-	-	"	6.0	"	◎	△	◎	◎
	28	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15	-	-	-	"	18	1	○~◎	○~◎	◎	◎
	29	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	3	◎	○~◎	◎	◎
	30	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	7	◎	◎	◎	△~○
	31	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"	12	◎	◎	◎	△
	32	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	3	"	5	○	○	○	○
	33	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	25	"	"	○~◎	◎	○~◎	○~◎
従来法	1	A	T	20/10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X~△	△	◎
	2	"	H+T	"	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X~△	△	◎
	3	"	D+T	"	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X~△	△~○	◎

尚、表1中の*1~*6は下記の通りである。

*1

A…電気亜鉛めつき(20g/m²)

B…電気亜鉛合金めつき(11%Ni-Zn, 20g/m²)

C…電気亜鉛合金めつき(85%Fe-Zn/15%Fe-Zn=5/15g/m²)

D…硫酸亜鉛めつき(90g/m²)

E…硫酸亜鉛アルミ合金めつき(4.5Al-0.13Si-0.1Mg, 100g/m²)

*2

T…塗布型クロメート処理

クロメート皮膜のOr⁺/Or⁺比と同様の溶組成を得るよう還元剤を用いて調整し、この溶1に対し、コロイダルシリカ2の割合で調整し塗布する。

H…反応クロメート処理

B& 3 3 6 7 / 日本パーカーライジング使用

D…Or⁺/SO₄²⁻=5/0.1, 50℃

電流密度 50A/dm²

*3

P…リオフラットW-7768(東洋インキ製)

G…二硫化モリブデン

J…BYK-3000(マリンクロット製)特殊シリコーン樹脂

R…熱硬化性ウレタン変性樹脂(P-7/日本ペイント製)

*4

複合リン酸アルミニウム…Kホワイ ト82/帝國化工、平均粒径10 μ m

S…SrCrO₄, O…CaCrO₄, Z…ZnCrO₄,

P…PbCrO₄(純度94%以上)

*5

ロールコーター塗布→熱風循環炉使用(板温230℃)→水クエンチ→乾燥(プロア-)→重量法

*6

①プレス加工性:角筒ツバ付(40W×40L×30W)、#620塗油(日本工作油)

凸面、凹面のコーナー部型カ
ジリ性評価

◎異常なし、○僅かに白化、
△型カジリ小、×型カジリ大、

②耐食性：角筒プレス（条件は①に同じ）後、
塩水噴霧試験（JIS Z 2371）
塩酸クロム酸、白錆5%発生す
るまでの試験時間で評価

◎500時間以上、○300時間以
上、△100時間以上、×100時
間未満

③上塗塗装性：メラミンアルキッド樹脂塗料
（関西ペイント）

25 μ m塗装、90℃×30分焼
付、折曲4T加工部テーパー
評価

◎剥離なし、○剥離 \leq 1%、△
剥離 \leq 10%、×剥離 $>$ 10%
（面積比）

④スポット溶接性：電極先端径4mm ϕ 、加圧力200
（連続打点）kg、電流10KA、通電時間8サ

イクル、板組み合せ→片面塗装
板の同一方向重ね

◎500打点以上、○400打
点以上、△300打点以上、
×300打点未満（最初に打点
不能になつた点）

（発明の効果）

表1に示す結果から明らかなように、本発明法
によれば、従来法によるクロメート処理鋼板に比
してプレス加工性、耐食性及び塗装下地としては
るかに優れた性能を有しており、需要家要求に十
分応え得る潤滑性に優れた高耐食性クロメート処
理鋼板として提供できる。

代理人 弁理士 秋 沢 政 光
他2名